

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 L 75-04

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 08 G 18-79

C 09 D 3-72

DEUTSCHES PATENTAMT



1
2
1

DT 16 94 215 B2

⑪

Auslegeschrift 16 94 215

⑫

Aktenzeichen: P 16 94 215.7-43

⑬

Anmeldetag: 31. 10. 67

⑭

Offenlegungstag: 8. 4. 71

⑮

Bekanntmachungstag: 7. 5. 75

⑳

Unionspriorität:

④② ④③ ④④

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen auf Isocyanatbasis

⑦①

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑦②

Erfinder:

Diehr, Hans-Joachim, Dr.; Merten, Rudolf, Dr.; Piechota, Helmut, Dr.;
Uhlig, Konrad, Dr.; 5090 Leverkusen

⑤⑤

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

BE 6 21 166

GB 9 20 080

US 32 48 372

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls verschäumten Kunststoffen auf Isocyanatbasis, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen bzw. Gemische von Verbindungen mit mehr als einer Isocyanatgruppe im Molekül, gegebenenfalls in Gegenwart von Treibmitteln, Stabilisatoren und Hilfsmitteln, mit solchen basischen Verbindungen zur Reaktion bringt, die im Molekül mindestens zwei aromatische Kerne und mindestens eine araliphatisch gebundene tertiäre Aminfunktion enthalten und die Kondensationsprodukte aus Phenolen, Formaldehyd und sekundären Aminen darstellen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aromatische Polyisocyanate verwendet werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Isocyanatkomponente ein durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhaltenes Polyisocyanat verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Kondensationsprodukte aus einem Mol eines Phenols, n Mol an sekundärem Amin und m Mol Formaldehyd verwendet werden, wobei die Mengenverhältnisse durch die Gleichung $z \geq m > n$ bestimmt werden und z die Anzahl der gegenüber Formaldehyd reaktionsfähigen aromatischen CH-Bindungen in der Phenolkomponente bedeutet.

Die Polymerisation von Verbindungen mit aliphatischen oder aromatischen Isocyanatgruppen ist bekannt und in vielfacher Variation beschrieben. Im allgemeinen verwendet man bei dieser Polymerisation alkalische Katalysatoren. Diese bewirken eine Umwandlung der NCO-Gruppen in Isocyanuratringe, wobei diese Reaktion im allgemeinen in Substanz bzw. in Lösung zu definierte Anteile an Isocyanuratringen enthaltenden Polymeren oder auch unter vollständiger Ausreaktion der vorhandenen NCO-Gruppen geführt wird. Bei Verwendung von Verbindungen mit mehr als einer Isocyanatgruppe im Molekül führt diese Trimerisation im allgemeinen unter unkontrollierbaren Bedingungen zu einem völlig vernetzten und spröden Material. Als weitere Schwierigkeit bei diesen Polymerisationsreaktionen muß die Tatsache angesehen werden, daß im allgemeinen eine Inkubationszeit vorhanden ist, die einen Beginn dieser Reaktion zu einem definierten Zeitpunkt praktisch unmöglich macht. Lediglich bei Verwendung von sehr aktiven Katalysatoren kann die exotherm verlaufende Polymerisation von NCO-Gruppen bereits bei Raumtemperatur gestartet werden. Jedoch ist es dann praktisch unmöglich, die Reaktion in die Hand zu bekommen. Deshalb werden derartige Polymerisationsreaktionen

im allgemeinen mit schwach wirksamen (basischen) Aktivatoren bei erhöhten Temperaturen durchgeführt bzw. eine Polymerisation zusammen mit den üblichen exotherm ablaufenden und bei Raumtemperatur gestarteten Additionsreaktionen einer NCO-Gruppe an Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen durch die exotherme Reaktionswärme diese Additionsreaktionen gestartet. Ferner wurden bereits früher Polymerisationsreaktionen mit speziellen Isocyanaten wie Toluyldiisocyanaten, unter Verwendung vor beispielsweise 2,4,6-Trisdimethylaminomethylphenol oder N,N',N''-Tris-(3-dimethylaminopropyl)-hexahydrotriazin vorgenommen. Die hierbei erhaltenen Reaktionsprodukte besitzen jedoch einen derartig starken Geruch nach Amin, daß dieser einer praktischen Verwendung im Wege steht. Zudem führen die verwendeten Aminkomponenten zu einem wenig gleichmäßigen Ablauf der Polymerisationsreaktion und hierdurch zu einem technisch nicht in jeder Hinsicht befriedigenden Verfahrensprodukt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man Kunststoffe auf Basis von Polyisocyanaten mit vorteilhaften technologischen Eigenschaften erhält, wenn man eine Verbindung mit mehr als einer Isocyanatgruppe, gegebenenfalls in Gegenwart eines Treibmittels, von Stabilisatoren und üblichen Hilfsmitteln, wie Verlaufsmitteln oder Dispergatoren, mit solchen basischen Katalysatoren zur Reaktion bringt, die im Molekül mindestens zwei aromatische Kerne und mindestens eine araliphatisch gebundene tertiäre Aminfunktion enthalten und die Kondensationsprodukte aus mehrwertigen Phenolen, Formaldehyd und sec. Aminen darstellen.

Überraschenderweise geben diese speziellen Katalysatoren eine bereits bei Raumtemperatur einsetzende und gleichmäßig ablaufende Polymerisationsreaktion der eingesetzten Isocyanatgruppen, ohne daß die Reaktion infolge spontaner Reaktion ankontrollierbar wird bzw. ohne daß die Reaktion durch einen zusätzlichen mechanisch oder chemisch initiierten Wärmestoff angestoßen werden muß.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Kunststoffe zeichnen sich durch eine hohe Temperaturbeständigkeit sowie praktische Unbrennbarkeit aus, wie im einzelnen aus den Ausführungsbeispielen hervorgeht. Sie sind, bei einer Verarbeitung auf Schaumstoffe, in dieser Hinsicht auch den, offensichtlich auf Grund der definierter ablaufenden Polymerisationsreaktionen, mit den bereits oben aufgeführten Katalysatoren, nämlich 2,4,6-Trisdimethylaminomethylphenol oder N,N',N''-Tris-(3-dimethylaminopropyl)-hexahydrotriazin, hergestellten Schaumstoffen überlegen.

Es ist bekannt, z. B. aus der US-PS 32 48 372 und der GB-PS 9 20 080, Polyisocyanate mit unterschiedlichen Katalysatoren zu polymerisieren.

Der Gegenstand der US-PS betrifft die Polymerisation von Urethandiisocyanaten mit speziellen basischen Verbindungen zu Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten, die ihrerseits wiederum zur Herstellung von z. B. Lacken, Klebstoffen oder Schaumstoffen eingesetzt werden können. Für diese Polymerisation ist es allerdings notwendig, höhere Temperaturen anzuwenden, wie z. B. aus Spalte 3, Zeilen 60 bis 63 und den Beispielen dieser Patentschrift hervorgeht.

Wie bereits erwähnt, erbringt die Erfindung der Vorteil, die Polymerisation der Isocyanatgrupper

schon bei Raumtemperatur durchzuführen, wobei direkt der Isocyanatgruppen aufweisende Kunststoff entsteht und nicht erst ein Isocyanatgruppen aufweisendes Isocyanat, wie im Fall der US-PS, das in einer zweiten Stufe zum Endprodukt umgesetzt wird.

Diese Beurteilung trifft auch im wesentlichen auf den Gegenstand der GB-PS zu. Auch in diesem Fall werden organische Isocyanate mit näher genannten Katalysatoren polymerisiert, wobei — im Gegensatz zur Erfindung — für die Polymerisation die Anwesenheit von Urethangruppen zwingend ist. Aus diesem Grund wird als Kokatalysator ein monosubstituierter Carbamidsäureester verwendet. Obwohl in der Beschreibung dieser GB-PS für die Polymerisation ein breiterer Temperaturbereich als in der US-PS angegeben ist, muß, wie aus allen Beispielen dieser Patentschrift hervorgeht, tatsächlich die Polymerisation bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden, damit überhaupt eine merkliche Reaktion der Isocyanatgruppen mit sich selbst stattfindet. Auch aus dieser Patentschrift ist daher nicht die Lehre zu entnehmen, daß die Polymerisation bereits bei Raumtemperatur einsetzt und sich gleichmäßig fortsetzt. Die Verfahrensprodukte der GB-PS sind wie im Fall der US-PS wiederum Isocyanurat-Polyisocyanate, die in zweiter Stufe zu den Endprodukten umgesetzt werden.

Der Gegenstand der BE-PS 6 21 166 liegt auf einem anderen technischen Gebiet. Hier handelt es sich nicht um die Herstellung von Isocyanuratgruppen aufweisenden Kunststoffen, sondern um die Herstellung von Polyurethanschäumstoffen in Gegenwart von Diguanidin als Katalysatoren. Mit der Lehre dieser BE-PS wird somit zu der Vielzahl der schon bekannten, die Urethanreaktion beschleunigenden Verbindungen, eine neue Gruppe hinzugefügt. Diese Diguanide sollen nach der Offenbarung der BE-PS insofern vorteilhafte Eigenschaften besitzen, als sie nur wenig flüchtig sind und thermisch stabiler sind als die bisher bekannten; indessen handelt es sich hier um Verbindungen, welche die Urethanreaktion fördern und die somit nichts mit der Erfindung zu tun haben.

Als Polyisocyanate kommen aliphatische, vorzugsweise aromatische, mehrwertige Isocyanate in Frage, z. B. Alkylendiisocyanate wie Tetra- oder Hexamethyldiisocyanat, Arylendiisocyanate bzw. ihre Alkylierungsprodukte, wie die Phenylendiisocyanate, Naphthylendiisocyanate, Diphenylmethandiisocyanate, Toluylendiisocyanate, Di- bzw. Triisopropylbenzoldiisocyanate oder Triphenylmethantriisocyanate, p-Isocyanatophenylthiophosphorsäuretriester, p-Isocyanatophenylphosphorsäuretriester, Aralkyldiisocyanate, wie 1-(Isocyanatophenyl)-äthylisocyanat, oder die Xylylendiisocyanate sowie auch die durch die verschiedensten Substituenten, wie die alkoxy-, nitro-, chlor- oder bromsubstituierten Polyisocyanate, ferner mit unterschüssigen Mengen von Polyhydroxylverbindungen, wie Trimethylolpropan, Hexantriol, Glycerin, Butandiol, Polypropylenoxiden, Polyäthylenoxiden oder Addukten von Äthylen-, Propylen- oder Butylenoxid an polyfunktionelle Starter, wie Polyole, Polyamine oder Aminoalkohole, modifizierte Polyisocyanate. Als erfindungsgemäß zu verwendende Polyisocyanate kommen ferner die gemäß der DT-AS 16 18 422 herstellbaren Polyisocyanate in Frage. Als vorzugsweise in Frage kommendes Polyisocyanat sei das durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung herstellbare Polyisocyanat genannt. Genannt seien weiter z. B. mit Phe-

nolen, Oximen oder Bisulfit verkappte Polyisocyanate, acetalmodifizierte Isocyanate, sowie partiell polymerisierte Isocyanate mit Isocyanuratrungen. Es können natürlich auch Mischungen verschiedener Isocyanate eingesetzt werden, wobei in diesem Falle auch Monoisocyanate, wie Phenylisocyanat, Naphthylisocyanat oder Cyclohexylisocyanat, mit verwendet werden können.

Nach dem Verfahren können Festkörper, Überzüge, Lacke oder Schaum- bzw. Zellkörper hergestellt werden. Erfindungsgemäß ist die Herstellung von Schaumstoffen bevorzugt.

Zur Herstellung von Schaumstoffen wird die Treibreaktion durch Verwendung von zusätzlichen Treibmitteln durchgeführt. Als Treibmittel können neben den sich unter Abspaltung von Gasen, wie beispielsweise Stickstoff zersetzenden Verbindungen, z. B. Azoverbindungen oder Sulfonylaziden, niedersiedende Kohlenwasserstoffe oder ihre Halogenierungsprodukte Verwendung finden, z. B. halogenierte Methane oder Äthane, Äthylendichlorid, Vinylidenchlorid, Trifluorchlormethan oder Methylenchlorid. Als Zusatzmittel zur Erleichterung der Verschäumungsreaktionen können die ölichen Emulgatoren und Schaumstabilisatoren verwendet werden, z. B. höhere Alkyl- bzw. Arylsulfonsäuren oder ihre Salze, Schwefelsäureester von Rizinusöl oder Rizinusölsäure oder ihre Salze, Öl- oder Stearinsäuresalze, basische Gruppen enthaltende Siliconöle, Siloxan- und Alkylenoxid-Anteile enthaltende Mischkondensationsprodukte.

Als Katalysatoren werden bei den Polymerisationsreaktionen erfindungsgemäß solche basischen tertiären Amine eingesetzt, die neben mindestens einer araliphatisch gebundenen tertiären Amin-Gruppe mindestens zwei aromatische Kerne im Molekül enthalten. Die aromatischen Kerne können sowohl direkt miteinander kondensiert als auch über Reste, wie Alkylen- oder Alkylidenreste, die durch Heteroatome unterbrochen sein können, oder auch Heteroatome, wie Sauerstoff, Schwefel, Phosphor oder Aminogruppen, miteinander verbunden sein. Die Moleküle müssen gegebenenfalls neben aromatisch gebundenen tertiären Aminogruppen mindestens eine araliphatisch gebundene tertiäre Aminogruppe enthalten und sind Kondensationsprodukte aus mehrwertigen Phenolen, Formaldehyd und sec. Aminen, wobei diese z. B. durch 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, C-Atome vom aromatischen System getrennt sein sollen. Die Kette zwischen der aromatischen und der araliphatischen Aminogruppe kann zusätzliche Heteroatome enthalten bzw. durch Heteroatome, z. B. Sauerstoffatome, unterbrochen sein.

Zusätzlich zu den araliphatischen tertiären Aminogruppen können diese Katalysatoren weitere funktionelle Gruppen, insbesondere tertiäre Amino-, Halogen- oder phenolische Hydroxylgruppen, enthalten. Besonders günstige Ergebnisse werden vor allem auch dann erhalten, wenn man als Katalysatoren Kondensationsprodukte aus einem Mol eines Phenols, n Mol sekundärem Amin und m Mol Formaldehyd verwendet, wobei die Mengenverhältnisse durch die Gleichung $z \geq m > n$ bestimmt werden und z die Anzahl der gegenüber Formaldehyd reaktionsfähigen aromatischen CH-Bindungen in der Phenolkomponente bedeutet.

Die in diesen Systemen vorliegenden phenolischen Hydroxylgruppen reagieren unter den Reaktionsbedingungen auf Grund ihrer Abspaltendenz nicht mit dem als Reaktionskomponente verwendeten Poly-

isocyanat. Die erhaltenen Schaumstoffe sind nach IR-spektroskopischen Untersuchungen praktisch frei von Urethanbindungen. Die in den Molekülen vorhandene, araliphatisch gebundene tertiäre Aminogruppe ist Bestandteil eines Ringsystems, z. B. eines Oxazolidinrings, wie sie bei Mannich-Reaktionen entsprechender Aromaten in Gegenwart von sekundären Aminen erhalten werden. Hierbei können sowohl Phenole mit mehreren Aromaten eingesetzt werden als auch die Bildung der Polyaromaten aus einkernigen Phenolen und Formaldehyd zusammen mit der Mannich-Reaktion durchgeführt werden.

Als Phenole werden hierbei ein oder mehrere wertige Phenole mit mindestens einer gegenüber einem Aldehyd kondensationsfähigen CH-Bindung in o- und/oder p-Stellung zu den OH-Gruppen eingesetzt. Als Beispiele seien Phenol, Kresol, Xylenole, Dihydroxybenzole, Nonylphenol, tert.-Butylphenole, Isooctylphenole, Isododecylphenole oder Äthylphenole genannt. Die eingesetzten Phenole können auch durch Substituenten, wie Chlor oder Brom, substituiert sein. An Stelle dieser einkernigen Phenole können auch mehrkernige Phenole, wie 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, Tetrachlor- bzw. Tetrabrom-4,4'-dihydroxydiphenylmethan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl- oder 2,4'-Dihydroxydiphenylmethan, verwendet werden. Formaldehyd wird im allgemeinen in Form seiner wäßrigen Lösung oder als Paraformaldehyd oder Trioxan eingesetzt, als sek. Aminkomponenten kommen neben dem besonders hervorzuhebenden Dimethylamin beliebige sekundäre Amine, wie Diäthyl-, Dibutylamin, Piperidin, Pyrrolidin oder Morpholin, in Frage. Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendeten Katalysatoren erfolgt nach bekannten Verfahren, z. B. durch Zugabe von Formaldehyd zu der vorgelegten Mischung aus phenolischen Komponenten und dem Amin. Hierbei muß pro Mol an sekundärem Amin mindestens 1 Mol an Formaldehyd verwendet werden, um eine möglichst weitgehende Umsetzung desamins zu erreichen. Die gleichzeitige Ausbildung des polyaromatischen Systems setzt natürlich die Verwendung zusätzlichen Formaldehyds über die dem Amin entsprechenden Mengen voraus.

Weitere Einzelheiten über die Herstellung der verwendeten Katalysatoren sind auch aus den Beispielen ersichtlich.

Neben diesen Katalysatoren können auch die üblichen in der Isocyanatchemie bekannten Katalysatoren, z. B. organische Metallverbindungen, anorganische und organische Metallsalze sowie die tertiären Amine, wie Dimethylbenzylamin oder Triäthyldiamin, mitverwendet werden. Im allgemeinen entstehen in den Schaumstoffen laut IR-spektroskopischen Analysen, je nach Bedingungen, insbesondere in Abhängigkeit von der erreichten Reaktionstemperatur, mehr oder minder hohe Anteile an Carbodiimidstrukturen, deren Anteil in den Schaumstoffen durch Mitverwendung der zur Herstellung von Carbodiimiden bekannten Katalysatoren, besonders 3- bis 5wertigen organischen Phosphorverbindungen, wie Phosphorinen, Phosphorinoxiden, tertiären Phosphinen (cyclischen) Estern, Amiden bzw. Esteramiden der phosphorigen oder der Phosphorsäure, erhöht werden kann.

Die Herstellung von Schaumstoffen erfolgt in der üblichen und allgemein bekannten Weise, vorzugsweise auf maschinellem Wege, durch Vermischen der Reaktionskomponenten und Ausgießen in eine entsprechende Formvorrichtung. Die Menge an Treib-

mitteln wird hierbei durch das gewünschte Raumgewicht bestimmt. Man wird im allgemeinen zwischen 1 und 100, vorzugsweise zwischen 5 und 50, Gewichtsteilen eines Fluorchlormethans oder eine entsprechende Menge eines anderen Treibmittels, bezogen auf die Isocyanatkomponente, zum Einsatz bringen. Im allgemeinen werden Raumgewichte zwischen 15 und 200 oder auch höher, vorzugsweise zwischen 20 und 200, kg/m³ angestrebt.

Die Menge an Katalysator wird wesentlich durch den Stickstoffanteil und die Basizität des Katalysators bestimmt, man kann zwischen 0,5 und 100 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 1 und 25 Gewichtsprozent, an Katalysatorkomponente, bezogen auf die Isocyanatkomponente, einsetzen.

Zusätzlich zu den bei der Schaumstoffherstellung eingesetzten Komponenten können die üblichen Hilfsmittel, wie Pigmente, Flammenschutzmittel wie Antimon-, Phosphor- oder Halogenverbindungen, sofern sie nicht infolge funktioneller Gruppen mit dem Isocyanat reagieren, zugemischt werden.

In gleicher Weise erfolgt die Herstellung von Lacken oder Feststoffen nach prinzipiell bekannten Methoden. Lacke werden unter Mitverwendung von Lösungsmitteln aufgebracht und, gegebenenfalls nach Zusatz der üblichen Lackhilfsmittel, Pigmente usw., auf den verschiedensten Substraten, wie Holz, Glas, Metall oder Papier, appliziert. Die Kondensation kann auch bei erhöhter Temperatur zu Ende geführt werden.

Feststoffe werden durch Eingießen der mit dem Katalysator versetzten Polyisocyanat(gemisch)e in Formen, gegebenenfalls unter Kühlen oder Nachheizen, hergestellt.

Eine IR-spektroskopische Untersuchung der erhaltenen Kunststoffe, Lacke, Überzüge oder Schaumstoffe zeigt hohe Anteile in Isocyanuratrungen neben geringen Mengen von Carbodiimidgruppierungen.

A) Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren

A₁. 282 Gewichtsteile (3 Mol) Phenol werden mit 900 Gewichtsteilen einer 25%igen wäßrigen Dimethylaminlösung (5 Mol) versetzt, und dann werden im Verlauf von 30 Minuten noch 570 Gewichtsteile Formalin (7 Mol) zugesetzt. Man erhitzt noch 1 Stunde auf etwa 30°C und dann im Verlauf von weiteren 2 Stunden auf 80°C. Nach 2 Stunden bei 80°C trennt man durch Zugabe von Kochsalz die organische Phase von der wäßrigen Lösung ab und engt die organische Phase bei 80 bis 90°C/10 bis 20 Torr ein. Man erhält etwa 500 Gewichtsteile eines Kondensationsproduktes, das bei einem Stickstoffgehalt von 12,1 eine Viskosität von etwa 1000 cP₂₅ aufweist. Durch Einengen des Produktes bei 100°C erhält man 491 Gewichtsteile Reaktionsprodukt mit einem Amin-Äquivalent-Gewicht von 119,2 und einer Viskosität von 12650 cP₂₅.

A₂. Analog A₁ werden gleiche Gewichtsmengen an Phenol, Dimethylamin und Formalin umgesetzt. An Stelle der dort beschriebenen Abtrennung über eine Zugabe von Kochsalz wird das Produkt jedoch durch eine sofortige Vakuum-Behandlung bei 100°C/12 Torr isoliert. Man erhält hierbei etwa 580 Gewichtsteile eines Kondensationsproduktes mit einem Äquivalentgewicht um 125 und einer Viskosität um 50 000 cP₂₅.

A₃ bis A₁₂. In der in A₁ bzw. A₂ beschriebenen Weise werden die in der Tabelle aufgeführten Komponenten miteinander umgesetzt und die dort aufgeführten Reaktionsprodukte erhalten.

Tabelle I

Nr.	Zusammensetzung in Gewichtsteilen	Verfahrens- weise gemäß vorher	Ausbeute	Amin- Äquivalent	Viskosität cP ₂₅	Sonstige
A ₃	188 Phenol, 180 Dimethylamin ¹⁾ , 150 Formaldehyd ²⁾	A ₁	395	109,5	333	13,7 % N
A ₄	228 4,4'-Dihydroxydiphenyldimethyl- methan, 225 Dimethylamin ¹⁾ , 150 Formaldehyd ²⁾	A ₁	372	126,5	erstarrt	3 h bei 80°C rühren
A ₅	188 Phenol, 180 Dimethylamin ¹⁾ , 150 Formaldehyd ²⁾	A ₂	428	108,6	11990	—
A ₆	282 Phenol, 125 Dimethylamin ¹⁾ , 210 Formaldehyd ²⁾	A ₁	491	119	12650	—
A ₇	282 Phenol, 225 Dimethylamin ¹⁾ , 210 Formaldehyd ²⁾	A ₂	581	8110	120	—
A ₈	212 p-Kresol, 90 Dimethylamin ¹⁾ , 90 Formaldehyd ²⁾	A ₁	325	142	18	—
A ₉	282 Phenol, 135 Dimethylamin ¹⁾ , 150 Formaldehyd ²⁾	A ₁	449	126	42730	—
A ₁₀	750 Isododecylphenole 135 Dimethylamin ¹⁾ , 150 Formaldehyd ²⁾	A ₁	881	307	388	—
A ₁₁	188 Phenol, 256 p-Chlorphenol, 180 Di- methylamin ¹⁾ , 180 Formaldehyd ²⁾	A ₁	642	194	84000	—
A ₁₂	256 p-Chlorphenol, 90 Dimethylamin ¹⁾ , 90 Formaldehyd ²⁾	A ₁	354	190	36	—
A ₁₃	282 Phenol, 645 Dibutylamin, 210 Formaldehyd ²⁾	A ₁	473	198	34	—

¹⁾ Als 25%ige Lösung in H₂O.

²⁾ Als 40%ige Formalin-Lösung.

Beispiel 1

6 Gewichtsteile eines in der Tabelle I aufgeführten Katalysators werden mit 2 Gewichtsteilen eines Polysiloxan-Polyäther-Copolymerisats und 15 Gewichtsteilen Monofluortrichlormethan vermischt und anschließend mit 100 Gewichtsteilen rohem Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat versetzt. Das Gemisch wird einige Sekunden intensiv verrührt und in vorgefertigte Papierformen gegossen. Nach weniger als zwei Minuten erhält man einen feinzelligen Hartschaumstoff.

Die physikalischen Eigenschaften des mit verschiedenen Aktivatoren vorstehender Tabelle I erhaltenen Schaumstoffes sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 werden 6 Gewichtsteile A₁ und statt rohem Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat 100 Gewichtsteile rohes carbodiimidhaltiges Diphenylmethan-

4,4'-diisocyanat (hergestellt gemäß der DT-PS 10 92 007) eingesetzt.

Schaumstoffeigenschaften:

Raumgewicht 25 kg/m³
Durchbrennzeit im Torch-Test ... 52 Minuten

Beispiel 3

Analog Beispiel 2 werden statt carbodiimidhaltigem Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat 100 Gewichtsteile eines Semiprepolymers aus 78 Gewichtsteilen Toluylendiisocyanat (Isomerenverhältnis des 2,4- und 2,6-Isomeren wie 80 : 20 %) und 22 Gewichtsteile eines Sorbitpolypropylenglykols der Hydroxylzahl 490 eingesetzt.

Schaumstoffeigenschaften:

Raumgewicht 22 kg/m³
Durchbrennzeit im Torch-Test ... 57 Sekunden
509 519/3X

Tabelle II

Katalysator	Raumgewicht (kg/m ³)	Druckfestigkeit (kp/cm ²)	Wärmebiegefestigkeit (°C)	Dimensionsstabilität + 100°C	Dimensionsstabilität - 30°C	ASTM-D 1692 (Brennbarkeit)	Torch-Test sec. (Durchbrennzeit)
A ₃	34	2,1	>250	praktisch keine Quellung	praktisch keine Schrumpfung	•nicht brennbar•	2140
A ₈	41	2,3	>250	praktisch keine Quellung	praktisch keine Schrumpfung	•nicht brennbar•	1842
A ₈	39	2,1	>250	praktisch keine Quellung	praktisch keine Schrumpfung	•nicht brennbar•	2406
A ₇	32	1,5	—	praktisch keine Quellung	praktisch keine Schrumpfung	•nicht brennbar•	2196
A ₈	36	1,8	180 190	praktisch keine Quellung	praktisch keine Schrumpfung	•nicht brennbar•	2050
A ₉	37	2,0	250	praktisch keine Quellung	praktisch keine Schrumpfung	•nicht brennbar•	2820
A ₁₀	39	1,1	>250	praktisch keine Quellung	praktisch keine Schrumpfung	•nicht brennbar•	2100

Beispiel 4

a) 25 Gewichtsteile eines aus 1 Mol Trimethylolpropan und 3 Mol Toluylen-2,4-diisocyanat erhaltenen Voradduktes werden in 25 Gewichtsteilen einer Lösungsmittelkombination aus gleichen Teilen Essigester, Butylacetat und Glycolmonomethylätheracetat gelöst und dann 0,5 Gewichtsteile eines nach A₈ erhaltenen Katalysators zugesetzt. Die Lösung wird auf Metall appliziert und härtet bereits nach 2 Stunden bei Raumtemperatur zu einem harten Überzug aus, der im IR-Spektrum im wesentlichen Isocyanurat-Ringe enthält.

b) Ein dem Beispiel 4a) entsprechender Überzug entsteht durch Verwendung von 25 Gewichtsteilen eines aus 3 Mol Hexamethyldiisocyanat und 1 Mol Wasser erhaltenen Voradduktes und 1,5 Gewichtsteilen eines Katalysators A₈.

c) Ein dem Beispiel 4a) entsprechender Überzug wird aus 25 Gewichtsteilen eines durch Cotrimmerisation von 2 Mol Toluylen-2,4-diisocyanat und 1 Mol Hexamethyldiisocyanat (auf 50% des theoretischen NCO-Wertes) erhaltenen Polyisocyanurates und 2 Ge-

wichtsteilen des Katalysators A₃ auf einer Glasoberfläche erzeugt.

d) Ein 4a) entsprechender, jedoch elastischerer Überzug wird aus 25 Gewichtsteilen eines aus Toluylen-2,4-diisocyanat und einem Propylenoxid-Addukt an Trimethylolpropan (OH-Zahl 510) erhaltenen Polyisocyanurates mit 17,3% NCO und 1,5-Gewichtsteilen eines Katalysators A₈ auf Papier und Gewebe hergestellt.

Beispiel 5

Aus einem Toluylendiisocyanatgemisch (80 Gewichtsteile 2,4- und 20 Gewichtsteile 2,6-Isomeres) und einem Addukt aus Propylenoxid an Trimethylolpropan (OH-Zahl 132) wird zunächst bei 80°C ein Voraddukt mit 9,2% NCO hergestellt. Dieses wird mit 4 Gewichtsprozent des Katalysators A₃ versetzt, dann in eine flache, etwa 1,5 cm dicke Form ausgegossen. Die Reaktion wird nach Anspringen durch äußere Kühlung gebremst. Man erhält einen flachen Formkörper, der beim Einbringen in eine Flamme nach wenigen Sekunden eine nicht brennbare Kruste ausbildet und verlöscht.